

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003153

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-353485
Filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

02.3.2005

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年12月 7日
Date of Application:

出願番号 特願2004-353485
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-353485]

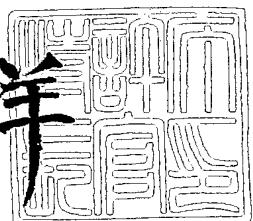
出願人 日本電気株式会社
Applicant(s):

2005年 1月 24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 34601969
【提出日】 平成16年12月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/00
G03F 7/039

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内
【氏名】 前田 勝美

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内
【氏名】 中野 嘉一郎

【特許出願人】
【識別番号】 000004237
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】
【識別番号】 100117226
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉村 俊一
【電話番号】 03-3947-4103

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004- 51542
【出願日】 平成16年 2月26日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 176752
【納付金額】 16,000円

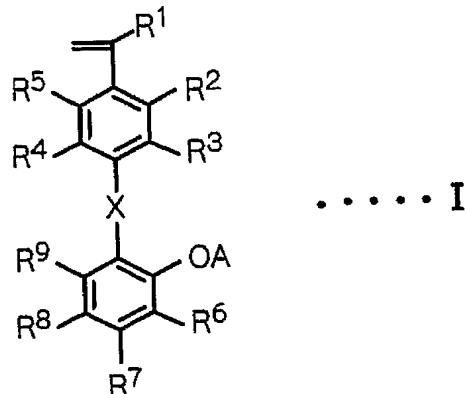
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0211103

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記一般式Iで表されることを特徴とするスチレン系誘導体。

【化1】

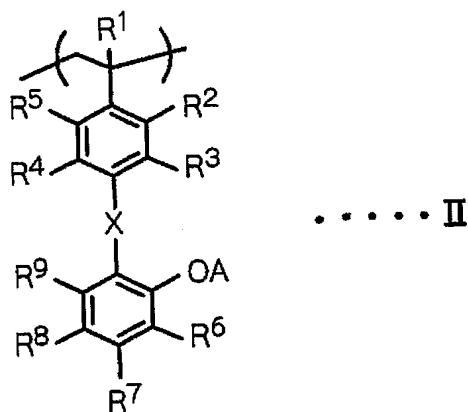


(式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²～R⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは-CH=N-、-CONH-、-(CH₂)_n-CH=N-、又は-(CH₂)_n-CONH-であり、Aは水素原子又は酸により分解する基を表し、nは1～3の整数を表す。)

【請求項2】

下記一般式IIで表される繰返し構造単位を一種以上含むことを特徴とするスチレン系重合体。

【化2】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²～R⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは-CH=N-、-CONH-、-(CH₂)_n-CH=N-、又は-(CH₂)_n-CONH-であり、Aは水素原子又は酸により分解する基を表し、nは1～3の整数を表す。)

【請求項3】

請求項1に記載のスチレン系誘導体と、当該スチレン系誘導体と共に重合可能なビニル単量体とを重合して得られることを特徴とするスチレン系重合体。

【請求項4】

重量平均分子量は2,000～200,000であることを特徴とする請求項2又は3に記載のスチレン系重合体。

【請求項5】

請求項2～4のいずれか1項に記載のスチレン系重合体を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物において、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物において、光酸発生剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物において、光酸発生剤を含むことを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

多官能エポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項 8 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

フェノール誘導体又は多核フェノール誘導体を含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 11】

多価アルコールを含むことを特徴とする請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 5 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する塗布工程と、当該感光性樹脂組成物を被加工基板上に定着させるプリベーク工程と、当該感光性樹脂組成物を選択的に露光する露光工程と、当該感光性樹脂組成物の露光部又は未露光部を溶解除去してパターンを形成する現像工程と、パターンが形成された当該感光性樹脂組成物を硬化させるポストベーク工程と、を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 13】

前記感光性樹脂組成物として請求項 7 に記載のポジ型感光性樹脂組成物を用い、前記露光工程と前記現像工程との間に、前記露光により発生した酸を拡散させる露光後ベーク工程を更に行い、前記現像工程で前記露光部を溶解除去することを特徴とする請求項 12 に記載のパターン形成方法。

【請求項 14】

前記感光性樹脂組成物として請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性樹脂組成物を用い、前記露光工程と前記現像工程との間に、前記露光により発生した酸を拡散させる露光後ベーク工程を更に行い、前記現像工程で前記未露光部を溶解除去することを特徴とする請求項 12 に記載のパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】スチレン系誘導体、スチレン系重合体、感光性樹脂組成物、及びパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なスチレン系誘導体、スチレン系重合体、感光性樹脂組成物及びパターン形成方法に関し、詳しくは、半導体デバイスの層間絶縁膜や表面保護膜等に適用可能なスチレン系誘導体、スチレン系重合体、感光性樹脂組成物及びパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体デバイスの層間絶縁膜や表面保護膜には、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れたポリイミド樹脂が用いられてきた。しかし、非感光性ポリイミド樹脂を層間絶縁膜等として用いる際には、パターン形成プロセスでポジ型レジストを用い、エッチング、レジスト除去工程等が必要となり、製造工程が複雑となるため、光に対する良好な感度を有する感光性ポリイミド樹脂の検討がなされてきた。これを層間絶縁膜等として用いる場合には、そのパターン形成プロセスにおいてポジ型レジストが不要となるため、製造工程が単純になる。このような感光性ポリイミド樹脂組成物としては、特許文献1、製造工程が単純になる。このように感光性ポリイミド樹脂組成物としては、特許文献1に記載されているポリアミド酸と芳香族ビスアジド系化合物及びアミン化合物からなるポジ型感光性樹脂組成物が挙げられる。しかし、感光性ポリイミド樹脂のパターン形成プロセスにおける現像工程では、N-メチル-2-ピロリドンやエタノールといった有機溶媒が必要となるため、安全性や環境への影響の点で問題となっていた。

【0003】

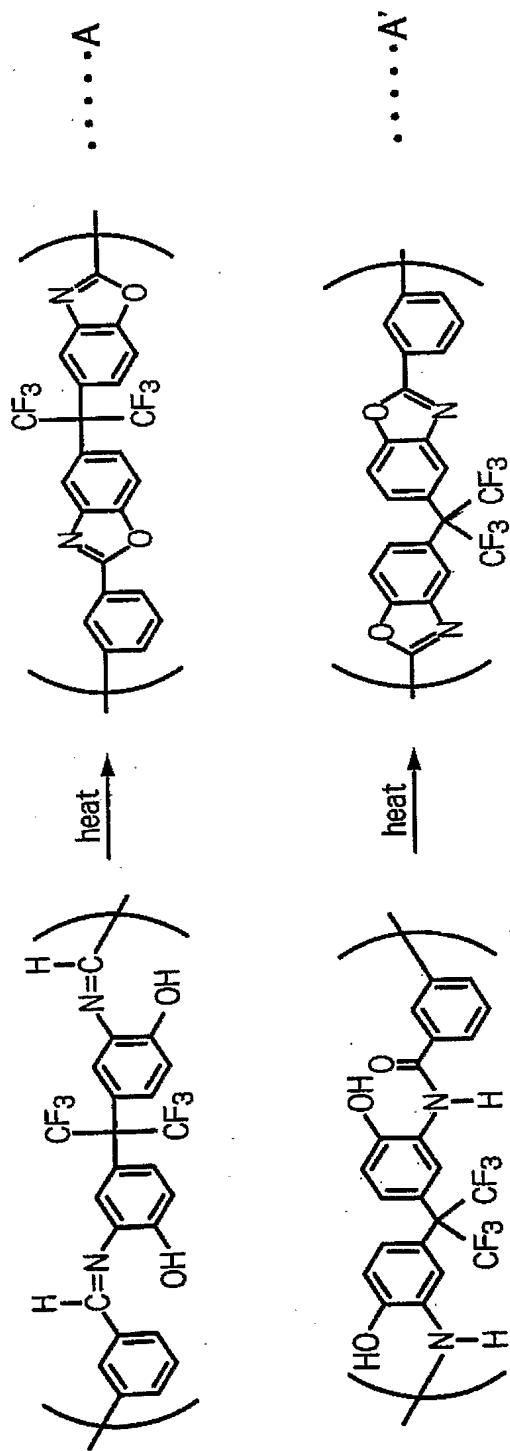
そこで、近年では、半導体の微細なパターン形成プロセスに使用されているテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液といったアルカリ水溶液で現像可能なパターン形成材料として、ポジ型感光性樹脂組成物が開発されている。例えば、特許文献2では、ポリベンゾオキサゾール前躯体と感光剤であるジアゾキノン化合物からなる非化学增幅型のポジ型感光性樹脂組成物が報告されている。非特許文献1では、ポリベンゾオキサゾール前躯体と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルからなる非化学增幅型のポジ型感光性樹脂組成物が報告されている。また非特許文献2では、酸により分解する基で保護したポリベンゾオキサゾール前躯体と光酸発生剤からなる化学增幅型のポジ型感光性樹脂組成物が報告されている。

【0004】

このような感光性樹脂組成物は、加熱処理によって構造が変化し、ベンゾオキサゾール環が形成されるため、耐熱性や電気特性に優れたものとなる。例えば、非特許文献1に記載されているポリベンゾオキサゾール前躯体は、下記反応式A及びA'に示すように、アルカリ現像後の加熱処理によりベンゾオキサゾール環が形成される。ベンゾオキサゾール環は安定な構造であるため、このポリベンゾオキサゾール前躯体からなる感光性組成物を用いた層間絶縁膜や表面保護膜は、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れたものとなる。

【0005】

【化1】



【特許文献1】特公平3-36861号公報

【特許文献2】特公平1-46862号公報

【非特許文献1】M.Uedaら、ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、第16巻、第2号、第237~242頁 (2003年)

【非特許文献2】K.Ebaraら、ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、第16巻、第2号、第287~292頁 (2003年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、半導体デバイスの製造分野では、デバイスのより一層の高密度化や高集積化、配線パターンの微細化が要求されている。これに伴い、特に層間絶縁膜や表面保護膜等に用いられる感光性樹脂組成物に対する要求は厳しくなっており、解像度が高いことの他、パターンや目的によってはネガ型を使用したいとの要求も出てきた。これに対し、上記の各文献に記載の感光性樹脂組成物は、解像度の点からは充分満足のいくものではなかった。

【0007】

このため、耐熱性、機械特性及び電気特性等を維持しつつ、アルカリ現像が可能で、高解像度であるポジ型及びネガ型の感光性樹脂組成物の開発が待たれている。

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その第1の目的は、感光性樹脂組成物の原料として好ましく用いることができるスチレン系誘導体及びスチレン系重合体を提供することにある。第2の目的は、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れ、アルカリ現像が可能で、高解像度であり、かつポジ型のみならず、ネガ型の感光性樹脂組成物を提供することにある。第3の目的は、感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

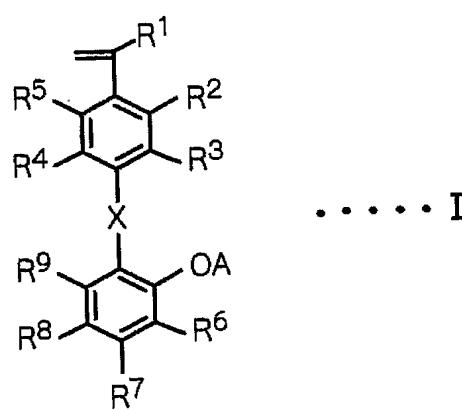
本発明者らは、上記目的を達成するために検討した結果、新規化合物である特定構造のスチレン系誘導体を重合して得られるスチレン系重合体が、感光性樹脂組成物として優れており、アルカリ水溶液で現像可能で高解像度が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

上記の第1の目的を達成するための本発明のスチレン系誘導体は、下記一般式Iで表されることが特徴とする。

【0011】

【化2】



【0012】

式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²～R⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは-CH=N-、-CONH-、-(CH₂)_n-CH=N-、又は-(CH₂)_n-C(=O)NH-であり、Aは水素原子又は酸により分解する基を表し、nは1～3の整数を表す。

【0013】

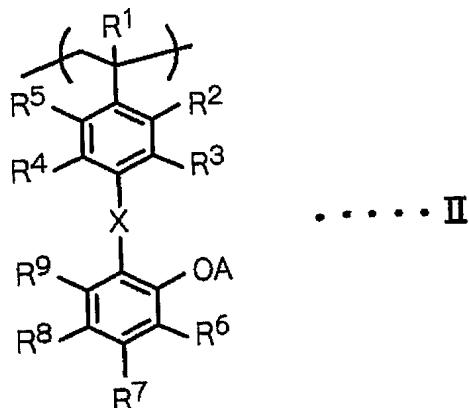
本発明のスチレン系誘導体は、上記一般式Iで表される構造を有するので、この構造を繰り返し単位として含むスチレン系重合体を重合するための原料として好ましく用いることができる。

【0014】

上記の第1の目的を達成するための本発明のスチレン系重合体は、下記一般式IIで表される繰返し構造単位を一種以上含むことを特徴とする。

【0015】

【化3】



【0016】

式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²～R⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは-CH=N-、-CONH-、-(CH₂)_n-CH=N-、又は-(CH₂)_n-CONH-であり、Aは水素原子又は酸により分解する基を表し、nは1～3の整数を表す。

【0017】

本発明のスチレン系重合体は、上記一般式IIで表される繰返し構造単位を有するので、加熱処理により安定な構造であるベンゾオキサゾール環が形成される。また、本発明のスチレン系重合体は、繰返し単位にフェノール系水酸基が含まれるので、本発明のスチレン系重合体を用いた感光性樹脂組成物は、アルカリ現像液で現像処理が可能となる。

【0018】

本発明のスチレン系重合体は、上記本発明の一般式Iで表されるスチレン系誘導体と、当該スチレン系誘導体と共に重合可能なビニル単量体とを重合して得られることを特徴とする。

【0019】

本発明のスチレン系重合体は、上記のスチレン系誘導体を重合して得ることができるが、上記のスチレン系誘導体の単独重合ばかりではなく、上記のスチレン系誘導体とビニル単量体とを共重合して得ることができる。この発明によれば、上記のスチレン系誘導体とビニル単量体とを共重合するので、ビニル単量体の特性を付加することにより、本発明のスチレン系重合体を含む感光性樹脂組成物で形成される層間絶縁膜や表面保護膜に有用な特性（例えば、耐熱性、機械特性、電気特性等）を向上させることができる。

【0020】

本発明のスチレン系重合体は、その重量平均分子量が2,000～200,000であることが好ましい。

【0021】

上記の第2の目的を達成するための本発明の感光性樹脂組成物は、上記本発明のスチレン系重合体を含むことを特徴とする。

【0022】

この発明によれば、上述した本発明のスチレン系重合体を含むので、アルカリ現像液で現像処理が可能であり、また、得られるパターンは解像度に優れたものとなる。この感光性樹脂組成物を用いた層間絶縁膜や表面保護膜は、加熱処理によりベンゾオキサゾール環

が形成されるので、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れたものとなる。

【0023】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、本発明のスチレン系重合体とジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体とを少なくとも含むことを特徴とする。この発明によれば、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体が感光剤として作用するので、本発明の感光性樹脂組成物で薄膜を形成し、その薄膜を選択的に露光した後に現像処理を行ったとき、アルカリ現像液に対する溶解性が露光部で増大する。その結果、露光部と未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差（以下、溶解コントラストともいう。）が大きくなり、得られるパターンは解像度に優れたものとなる。

【0024】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、本発明のスチレン系重合体と、光照射により酸を発生する光酸発生剤とを少なくとも含むことを特徴とする。

【0025】

この発明によれば、スチレン重合体と光酸発生剤とを含むので、本発明の感光性樹脂組成物で薄膜を形成し、その薄膜を選択的に露光すると、露光部では光酸発生剤から酸が発生する。発生した酸は、スチレン重合体中にある、酸により分解する基を分解するので、現像処理を行ったときに、アルカリ現像液に対する溶解性が露光部で増大する。その結果、露光部と未露光部の溶解コントラストが大きくなり、得られるパターンは解像度に優れたものとなる。このように、光酸発生剤から発生した酸が大きな溶解コントラストをもたらすため、このポジ型感光性樹脂組成物はいわゆる化学増幅型となる。

【0026】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、上記一般式IIで表される繰返し構造単位を有するスチレン系重合体と、光酸発生剤とを少なくとも含むことを特徴とする。この感光性樹脂組成物において、上記スチレン系重合体は、酸により架橋する官能基を有する繰返し構造単位を有している。

【0027】

この発明の感光性樹脂組成物は、光酸発生剤と酸により架橋する官能基とを有するので、この感光性樹脂組成物で薄膜を形成し、その薄膜を選択的に露光すると、露光部では光酸発生剤から酸が発生し、その酸により架橋反応が起こる。これにより、現像処理を行ったときに、露光部はアルカリ現像液に対して不溶となり、露光部と未露光部の溶解コントラストが大きくなる。従って、得られたパターンは解像度の優れたものとなる。このように、光酸発生剤から発生した酸が大きな溶解コントラストをもたらすため、このネガ型感光性樹脂組成物はいわゆる化学増幅型となる。

【0028】

また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、さらに酸による架橋反応を促進する化合物として、多官能エポキシ化合物を含むことを特徴とする。本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、さらに、酸による架橋反応を促進する化合物として、フェノール誘導体又は多核フェノール誘導体を含んでもよいし、多価アルコールを含んでもよい。

【0029】

上記の第3の目的を達成するための本発明のパターン形成方法は、上記本発明の感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する塗布工程と、当該感光性樹脂組成物を被加工基板上に定着させるプリベーク工程と、当該感光性樹脂組成物を選択的に露光する露光工程と、当該感光性樹脂組成物の露光部又は未露光部を溶解除去してパターンを形成する現像工程と、パターンが形成された当該感光性樹脂組成物を硬化させるポストベーク工程と、を少なくとも含むことを特徴とする。

【0030】

また、上記本発明のパターン形成方法において、上記化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物を用いる場合、前記露光工程と前記現像工程の間に、前記露光により発生した酸を拡散させる露光後ベーク工程を更に行い、前記現像工程で前記露光部を溶解除去することが望ましい。

【0031】

また、上記本発明のパターン形成方法において、上記化学增幅型のネガ型感光性樹脂組成物を用いる場合、前記露光工程と前記現像工程の間に、前記露光により発生した酸を拡散させる露光後ベーク工程を更に行い、前記現像工程で前記未露光部を溶解除去することが望ましい。

【0032】

これらの発明によれば、露光工程と現像工程の間に露光後ベーク工程を行うので、化学增幅型のポジ型及びネガ型の感光性樹脂組成物においては、光酸発生剤から発生した酸の効果をより有効なものとすることができます。その結果、より少ない露光量でより高解像度のパターンが得られる。

【発明の効果】

【0033】

本発明のスチレン系誘導体によれば、スチレン系重合体を重合するための原料として好ましく用いることができる。また、本発明のスチレン系重合体によれば、非化学增幅型及び化学增幅型のポジ型感光性樹脂組成物並びに化学增幅型のネガ型感光性樹脂組成物を得るための材料として好ましく用いることができる。また、本発明の感光性樹脂組成物及びパターン形成方法によれば、アルカリ現像液による現像が可能で、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れ、高解像度のパターンを形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下、本発明のスチレン系誘導体、スチレン系重合体、感光性樹脂組成物及びパターン形成方法について順に説明する。

【0035】

<スチレン系誘導体>

本発明のスチレン系誘導体は、一般式Iで表される。式I中のR¹は水素原子又はメチル基を表し、R²～R⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは、-CH=N-、-CONH-、-(CH₂)_n-CH=N-、又は-(CH₂)_n-CONH-であり、Aは水素原子又は酸により分解する基（以下、酸分解性基という。）を表し、nは1～3の正の整数を表す。

【0036】

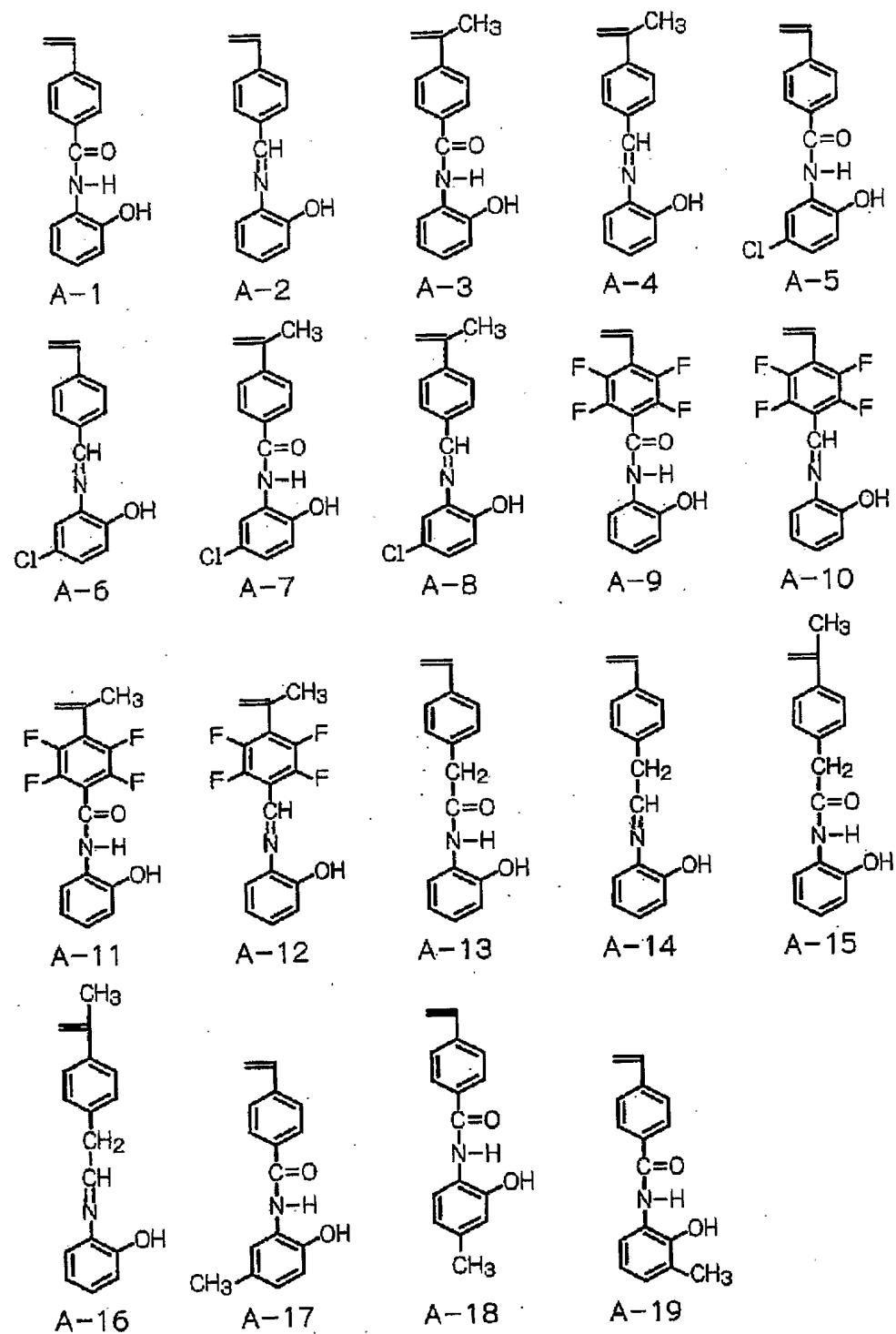
なお、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等が挙げられる。また、炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。また、酸分解性基としては、例えば、t-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基等が挙げられる。

【0037】

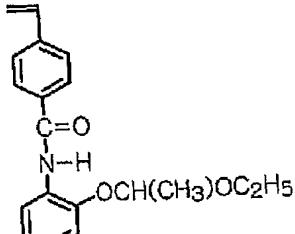
具体的には、一般式Iで表されるスチレン系誘導体としては、例えば以下のような化合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。Xが-CONH-である化合物としては、A-1、A-3、A-5、A-7、A-9、A-11、A-17、A-18、A-19、A-20、A-21、A-22、A-23等が挙げられる。Xが-CH=N-である化合物としては、A-2、A-4、A-6、A-8、A-10及びA-12が挙げられる。Xが-(CH₂)_n-CONH-である化合物としては、A-13及びA-15が挙げられる。Xが-(CH₂)_n-CH=N-である化合物としては、A-14及びA-16が挙げられる。

【0038】

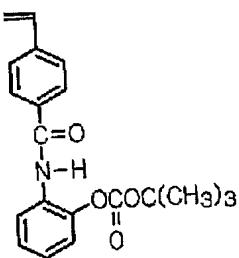
【化4】



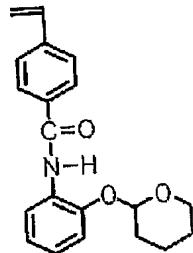
【化5】



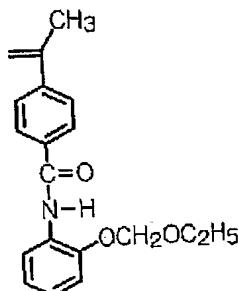
A-20



A-21



A-22



A-23

【0039】

上記化合物の具体的な名称は以下の通りである。

【0040】

- A-1 : N-(2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-2 : 2-hydroxy-N-(4-vinylbenylidene)aniline
- A-3 : N-(2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide
- A-4 : 2-hydroxy-N-(4-isopropylbenylidene)aniline
- A-5 : N-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-6 : 5-chloro-2-hydroxy-N-(4-vinylbenylidene)aniline
- A-7 : N-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide
- A-8 : 5-chloro-2-hydroxy-N-(4-isopropylbenylidene)aniline
- A-9 : N-(2-hydroxyphenyl)-1,2,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenzamide
- A-10 : 2-hydroxy-N-(1,2,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenylidene)aniline
- A-11 : N-(2-hydroxyphenyl)-1,2,5,6-tetrafluoro-4-isopropenylbenzamide
- A-12 : 2-hydroxy-N-(1,2,5,6-tetrafluoro-4-isopropylbenylidene)aniline
- A-13 : N-(2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzylamide
- A-14 : 2-hydroxy-N-(4-vinylphenethylidene)aniline
- A-15 : N-(2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzylamide
- A-16 : 2-hydroxy-N-(4-isopropylphenethylidene)aniline
- A-17 : N-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-18 : N-(2-hydroxy-4-methylphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-19 : N-(2-hydroxy-3-methylphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-20 : N-(2-ethoxyethoxyphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-21 : N-(2-t-butoxycarbonyloxyphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-22 : N-(2-tetrahydropyranloxyphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-23 : N-(2-ethoxymethoxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide

【0041】

これらのスチレン系誘導体を繰返し単位として含むスチレン系重合体は、加熱処理により安定なベンゾオキサゾール環が形成されるので、耐熱性、機械特性及び電気特性等の優れた膜特性を持つ。

【0042】

一般式Iで表されるスチレン系誘導体のうち、R¹～R⁹が水素原子、Xが-CO-NH-、Aが水素原子である化合物は、例えば以下のようにして合成される。

【0043】

まず、4-ビニル安息香酸と、ペンタフルオロフェノール又は2-メルカプトベンゾオキサゾールとを、THF-酢酸エチル混合溶媒中ジシクロヘキシルカルボジイミド存在下、室温で反応させることで4-ビニル安息香酸の活性エステルを得る。次に、4-ビニル

安息香酸の活性エステルをアミノフェノール類と60～100℃で反応させることで目的のスチレン系誘導体を得る。

【0044】

〈スチレン系重合体〉

本発明のスチレン系重合体は、上述した一般式IIで表される繰返し構造単位を1種又は2種以上含むものである。式II中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²～R⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは、-CH=N-、-CONH-、-(CH₂)_n-CH=N-、又は-(CH₂)_n-CONH-であり、Aは水素原子又は酸分解性基を表し、nは1～3の正の整数を表す。

【0045】

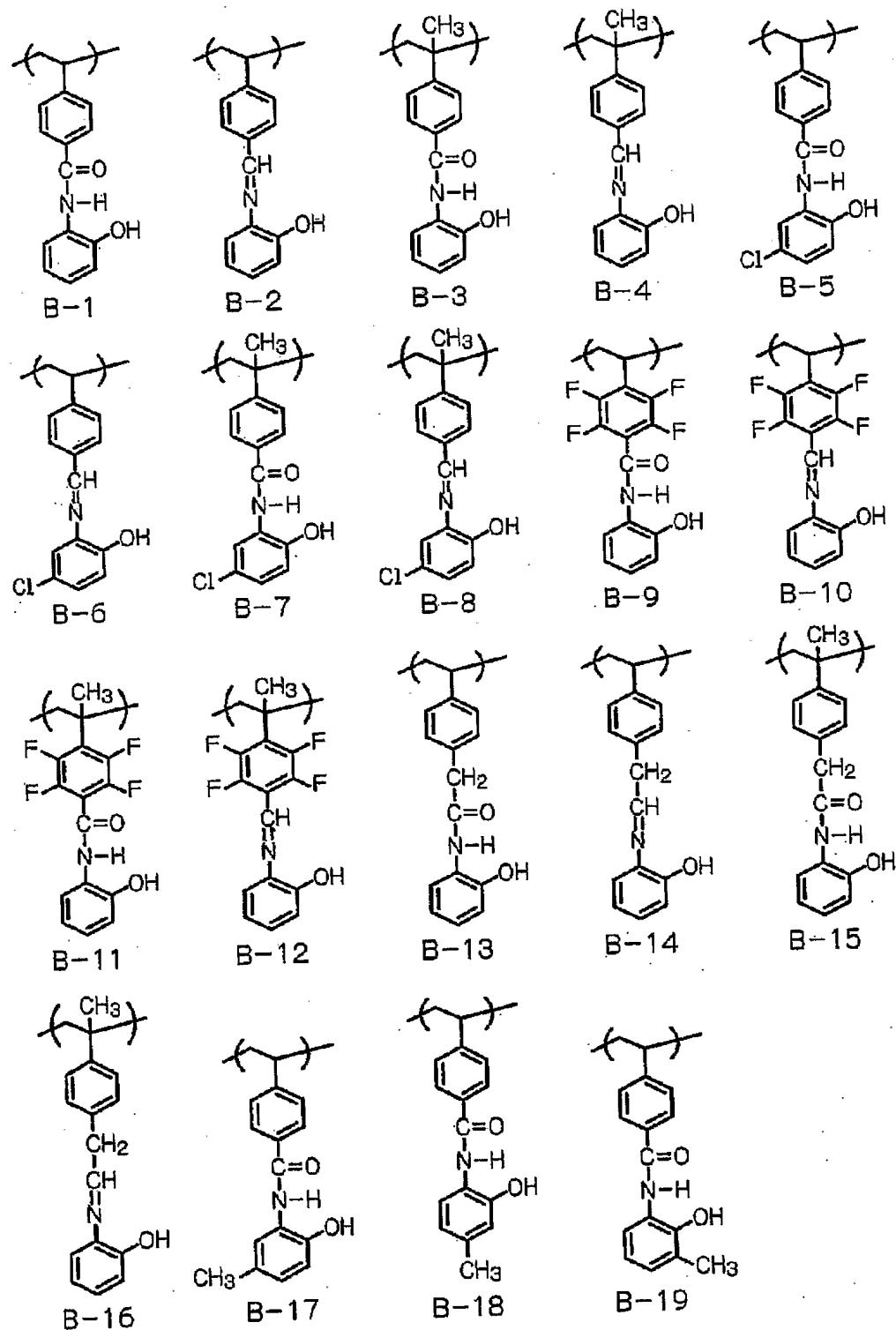
ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等が挙げられる。炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。また、酸分解性基としては、例えば、t-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基等が挙げられる。

【0046】

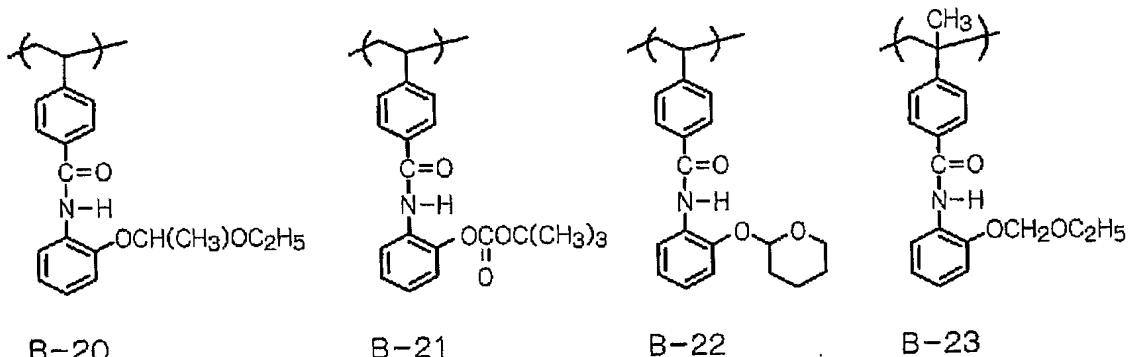
一般式IIで表される繰り返し構造単位としては、以下のような例が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。Xが-CONH-である化合物としては、B-1、B-3、B-5、B-7、B-9、B-11、B-17、B-18、B-19、B-20、B-21、B-22及びB-23等が挙げられる。Xが-CH=N-である化合物としては、B-2、B-4、B-6、B-8、B-10及びB-12が挙げられる。Xが-(CH₂)_n-CONH-である化合物としては、B-13及びB-15が挙げられる。Xが-(CH₂)_n-CH=N-である化合物としては、B-14及びB-16が挙げられる。

【0047】

【化6】



【化7】



【0048】

上記化合物の具体的な名称は以下の通りである。

【0049】

- B-1 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-2 : Poly[2-hydroxy-N-(4-vinylbenylidene)aniline]
- B-3 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide]
- B-4 : Poly[2-hydroxy-N-(4-isopropylbenylidene)aniline]
- B-5 : Poly[N-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-6 : Poly[5-chloro-2-hydroxy-N-(4-vinylbenylidene)aniline]
- B-7 : Poly[N-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide]
- B-8 : Poly[5-chloro-2-hydroxy-N-(4-isopropylbenylidene)aniline]
- B-9 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-1,2,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenzamide]
- B-10 : Poly[2-hydroxy-N-(1,2,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenylidene)aniline]
- B-11 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-1,2,5,6-tetrafluoro-4-isopropenylbenzamide]
- B-12 : Poly[2-hydroxy-N-(1,2,5,6-tetrafluoro-4-isopropylbenylidene)aniline]
- B-13 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzylamide]
- B-14 : Poly[2-hydroxy-N-(4-vinylphenethylidene)aniline]
- B-15 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzylamide]
- B-16 : Poly[2-hydroxy-N-(4-isopropylphenethylidene)aniline]
- B-17 : Poly[N-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-18 : Poly[N-(2-hydroxy-4-methylphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-19 : Poly[N-(2-hydroxy-3-methylphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-20 : Poly[N-(2-ethoxyethoxyphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-21 : Poly[N-(2-t-butoxycarbonyloxyphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-22 : Poly[N-(2-tetrahydropyranloxyphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-23 : Poly[N-(2-ethoxymethoxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide]

【0050】

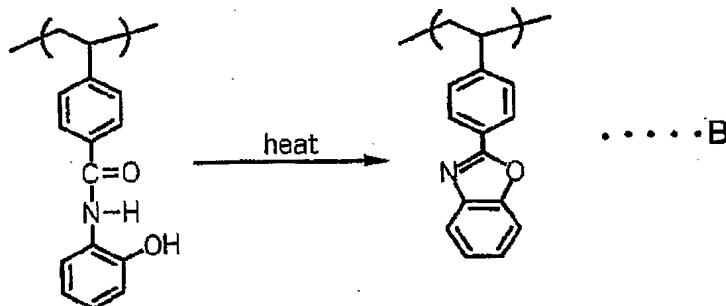
本発明のスチレン系重合体は、パターンを形成した後に、加熱処理することでベンゾオキサゾール環が形成される。

【0051】

例えば、R¹～R⁹が水素原子、Xが-CO-NH-、Aが水素原子であるスチレン系重合体は、下記反応式Bに示すように加熱処理により閉環反応が起こりベンゾオキサゾール環が形成される。

【0052】

【化8】



【0053】

このベンゾオキサゾール環は、安定な構造であるので、このスチレン系重合体を層間絶縁膜や表面保護膜に用いることにより、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れた層間絶縁膜や表面保護膜を形成することが可能である。

【0054】

本発明のスチレン系重合体の原料としては、一般式IIで表される繰返し構造単位を含むスチレン系重合体を合成することができれば、特に制限されないが、上述した一般式Iで表される本発明のスチレン系誘導体を好適に用いることができる。

【0055】

本発明のスチレン系重合体は、上述した一般式Iで表される本発明のスチレン系誘導体を単独で重合して得てもよいが、上述のスチレン系誘導体とコモノマーとを共重合して得てもよい。上述のスチレン系誘導体とコモノマーとを共重合して得られたスチレン系重合体は、コモノマーの特性が付加されるので、種々のコモノマーを用いることにより、このスチレン系重合体を含む感光性樹脂組成物に有用な特性（解像度、感度）、感光性樹脂で形成される層間絶縁膜や表面保護膜に有用な特性（例えば、耐熱性、機械特性、電気特性等）を向上させることができる。

【0056】

コモノマーとしては、上述したスチレン系誘導体と十分な重合性を有する理由から、ビニル単量体が好ましい。ビニル単量体としては、ブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、（メタ）アクリル酸、エチレン誘導体、スチレン誘導体、（メタ）アクリル酸エステル誘導体、酸分解性基を有するビニルモノマー、酸の作用により架橋する官能基（この官能基を、以下、酸架橋性基という。）を有するビニルモノマー等が挙げられる。エチレン誘導体としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル等が挙げられ、スチレン誘導体としては、 α -メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、クロロスチレン等が挙げられる。ビニル単量体の他には、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド誘導体等が挙げられ、N-フェニルマレイミド誘導体としては、N-フェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド等が挙げられる。これらのコモノマーのうち1種又は2種以上を用いることができる。

【0057】

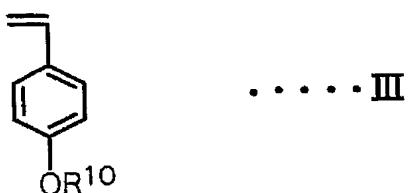
これらのコモノマーの中で、非化学增幅型のポジ型感光性樹脂組成物に用いるスチレン系重合体には、スチレン誘導体（ α -メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、等）、ブタジエン、アクリロニトリル等が好適に用いられる。

【0058】

また、これらのコモノマーの中で、化学增幅型のポジ型感光性樹脂組成物に用いるスチレン系重合体には、スチレン誘導体（スチレン、p-ヒドロキシスチレン、等）及び酸分解性基を有するモノマーがコモノマーとして好適に用いられる。酸分解性基を有するモノマーとしては、下記一般式IIIで表される4-ビニルフェノール誘導体や、下記一般式IVで表される酸分解性基を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。

【0059】

【化9】

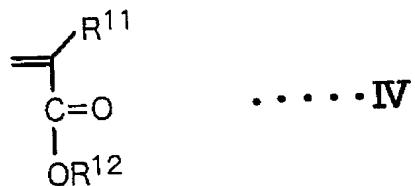


【0060】

式中、R¹⁰は、酸分解性基を表し、具体的には、t-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基等が挙げられる。

【0061】

【化10】



【0062】

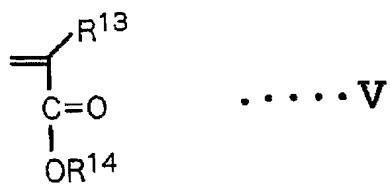
式中、R¹¹は水素原子又はメチル基を表し、R¹²は酸分解性基を表す。R¹²としては、具体的には、t-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基等が挙げられる。

【0063】

また、これらのコモノマーの中で、化学增幅型のネガ型感光性樹脂組成物に用いるスチレン系重合体では、スチレン誘導体（スチレン、p-ヒドロキシスチレン、等）及び酸架橋性基を有するモノマーがコモノマーとして好適に用いられる。具体的には、下記一般式Vで表されるエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。

【0064】

【化11】



【0065】

式中、R¹³は水素原子又はメチル基を表し、R¹⁴は、エポキシ基を有する炭化水素基である。R¹⁴としては、具体的には、グリシジル基、3,4-エポキシ-1-シクロヘキシルメチル基、5,6-エポキシ-2-ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基、5(6)-エポキシエチル-2-ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基、5,6-エポキシ-2-ビシクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルオキシエチル基、3,4-エポキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、3,4-エポキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ドデシル基、3,4-エポキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ドデシル基等が挙げられる。

1^{7, 10}] ドデシルメチル基等が挙げられる。

【0066】

上述のスチレン系重合体を層間絶縁膜や表面保護膜に用いた場合に、優れた膜特性を發揮させるため、一般式IIで表される繰返し構造単位のスチレン系重合体中に占める割合は、10～100モル%が好ましく、20～100モル%がより好ましい。

【0067】

なお、スチレン系重合体の重量平均分子量としては、通常2,000～200,000が好ましく、4,000～100,000がより好ましい。スチレン系重合体の重量平均分子量が2,000未満の場合は、スチレン系重合体を層間絶縁膜や表面保護膜に用いる場合に、膜を均一に形成することが困難となることがある。また、スチレン系重合体の重量平均分子量が200,000を超える場合は、スチレン系重合体を層間絶縁膜や表面保護膜に用いる場合に、解像度が悪くなることがある。

【0068】

このようなスチレン系重合体は、上述したスチレン系誘導体を、ラジカル重合、アニオニ重合等の通常用いられている重合方法で重合することによって得ることができる。例えば、スチレン系重合体をラジカル重合で重合する場合、溶媒として乾燥テトラヒドロフラン中に、適当なラジカル重合開始剤として、例えば2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を加えた後に、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気下で、50～70℃で0.5～24時間攪拌することによりスチレン系重合体を重合することができる。

【0069】

〈感光性樹脂組成物〉

次に、本発明の感光性樹脂組成物について説明する。上記のスチレン系重合体を用いた本発明の感光性樹脂組成物は、非化学增幅型のポジ型、化学增幅型のポジ型、化学增幅型のネガ型の3種類に大別できる。

【0070】

〈非化学增幅型のポジ型感光性樹脂組成物〉

本発明の非化学增幅型のポジ型感光性樹脂組成物は、少なくとも上述した一般式IIで表される本発明のスチレン系重合体を含むものであり、通常、上述のスチレン系重合体と後述する感光剤とを混合することにより調製することができる。

【0071】

このポジ型感光性樹脂組成物で薄膜を形成し、後述する化学線でパターン露光した後に現像処理を行うと、アルカリ現像液に対する溶解性が露光部で増大し、露光部と未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差（以下、溶解コントラストともいう）が大きくなる。このポジ型感光性樹脂組成物を用いたパターン形成は、こうしたアルカリ現像液に対する溶解性の差を利用して行われる。

【0072】

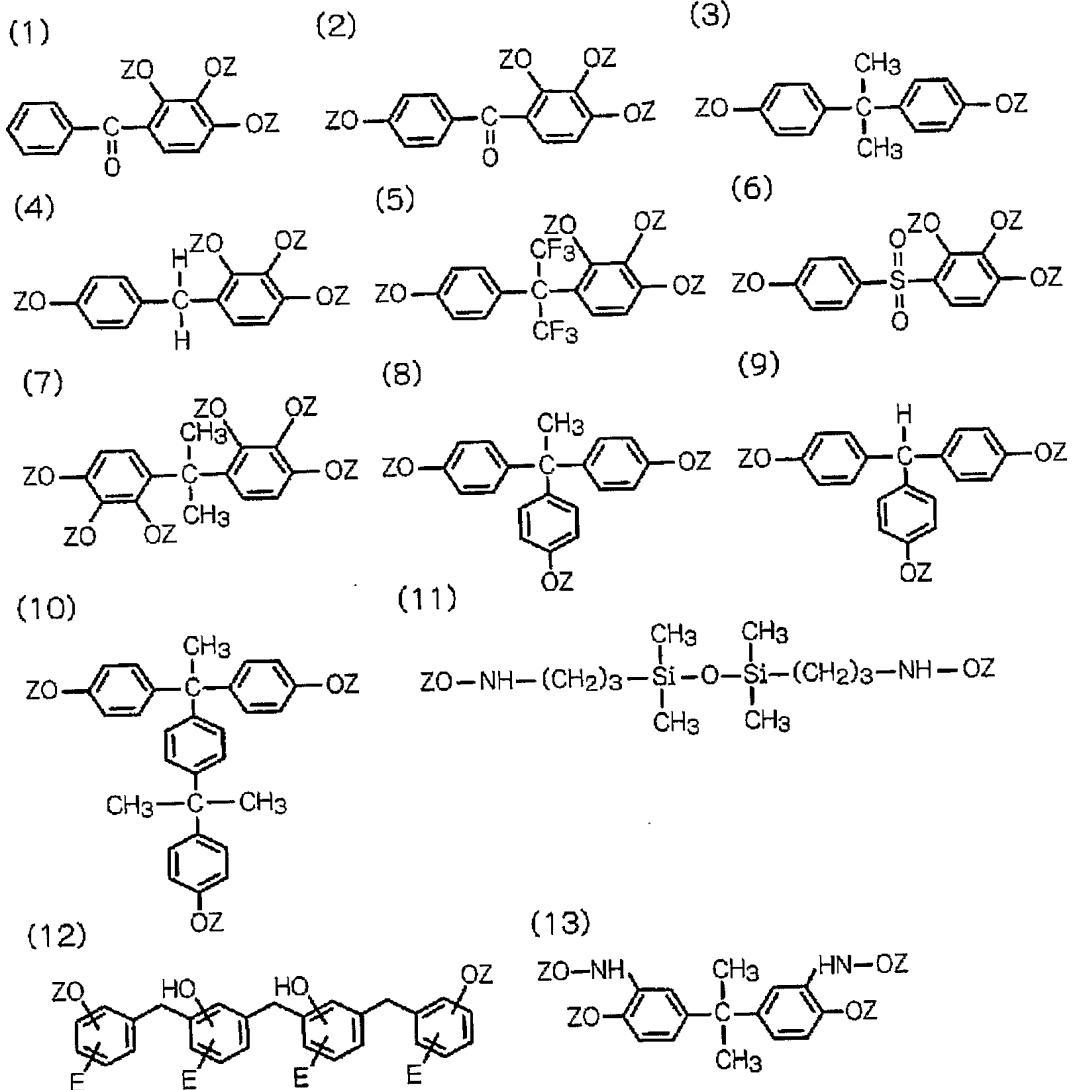
感光剤としては、ポジ型感光性樹脂組成物を露光したときに、露光部と未露光部の溶解コントラストを得ることができるものであれば、いずれのものも用いることが可能であり、例えば、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体及びジアゾベンゾキノンスルホン酸エステル誘導体が挙げられる。これらのうち、溶解コントラストを向上させるという観点から、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体を用いることが好ましい。ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸とフェノール性化合物のエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とフェノール性化合物のエステルが挙げられる。

【0073】

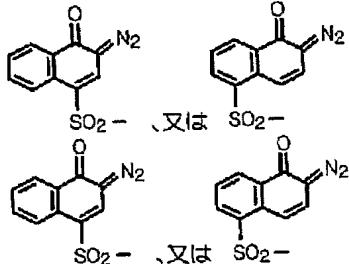
感光剤としては、例えば、下記構造で表される化合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。なお、このような感光剤は、単独でも2種以上混合して用いてもよい。

【0074】

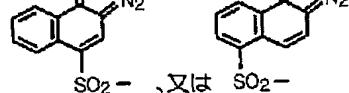
【化12】



(式(1)～(13)のいずれにおいても、式中のZは、それぞれ独立に、水素原子、



を表し、個々の式に含まれるZのうち少なくとも1つは、



である。また、式(12)中のEは、それぞれ独立に、

水素原子又はメチル基を表す。)

【0075】

感光剤の含有率は、ポジ型感光性組成物の露光部と未露光部の溶解コントラストが充分得られる感度を実現し、良好なパターン形成を可能とする観点から、スチレン系重合体及び感光剤の合計に対して3～80質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。感光剤の量が3質量%未満であると、得られるパターンの解像度が悪くなる場合があり、また80質量%を超えると、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性が低下する場合がある。

【0076】

<化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物>

本発明の化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物は、本発明のスチレン系重合体と光酸発生剤とを含む。ここで、本発明のスチレン系重合体とは、一般式Iで表される本発明のスチレン系誘導体と、例えば酸分解性基を有するコモノマーとが共重合したものである。光酸発生剤とは、後述する化学線の照射により酸を発生する化学物質である。この化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物は、通常、前記スチレン系重合体と光酸発生剤とを混合することにより調製することができる。

【0077】

このポジ型感光性樹脂組成物で薄膜を形成し、その薄膜を後述する化学線でパターン露光すると、露光部では光酸発生剤から酸が発生する。この酸により、スチレン重合体中にある酸分解性基が分解する。これにより、現像処理を行ったときに、アルカリ現像液に対する溶解性が露光部で増大する。その結果、露光部と未露光部の溶解コントラストが大きくなる。このポジ型感光性樹脂組成物を用いたパターン形成は、こうしたアルカリ現像液に対する溶解性の差を利用して行われる。このように、光酸発生剤から発生した酸が溶解コントラストをもたらすため、このポジ型感光性樹脂組成物はいわゆる化学増幅型となる。

◦

【0078】

光酸発生剤としては、後述する化学線の照射により酸を発生する化学物質であり、本発明における重合体等との混合物が後述する溶剤に十分に溶解し、かつその溶液を用いて、スピンドローラ用いた回転塗布等の方法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば特に制限されない。光酸発生剤は、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0079】

使用可能な光酸発生剤の例としては、例えばトリアリールスルホニウム塩誘導体、ジアリールヨードニウム塩誘導体、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩誘導体、ニトロベンジルスルホナート誘導体、N-ヒドロキシナフタルイミドのスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシイミドのスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、前記条件を満たすものであれば、これらだけに限定されるものではない。

【0080】

光酸発生剤の含有率は、感光性樹脂組成物の十分な感度を実現し、良好なパターン形成を可能とするという観点から、スチレン系重合体及び光酸発生剤の総和に対して、0.2質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。一方、均一な塗布膜の形成を実現し、現像後の残渣（スカム）を抑制する観点から、30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。光酸発生剤の含有率が0.2質量%未満であると、得られるパターンの解像度が悪くなる場合があり、また30質量%を超えると、均一な塗布膜が形成できず、現像後の残渣（スカム）が発生する場合がある。

【0081】

<化学増幅型のネガ型感光性樹脂組成物>

本発明の化学増幅型のネガ型感光性樹脂組成物は、本発明のスチレン系重合体と光酸発生剤を含む。ここで、本発明のスチレン系重合体とは、一般式Iで表される本発明のスチレン系誘導体と、例えば酸架橋性基を有するコモノマーとが共重合したものである。この化学増幅型のネガ型感光性樹脂組成物は、通常、このスチレン系重合体と光酸発生剤とを混合することにより調製することができる。

【0082】

このネガ型感光性樹脂組成物で薄膜を形成し、その薄膜を後述する化学線でパターン露光すると、露光部では光酸発生剤から酸が発生し、この酸により露光部では架橋反応が起こる。これにより、現像処理を行ったときに、露光部はアルカリ現像液に対して不溶となり、露光部と未露光部の溶解コントラストが大きくなる。このネガ型感光性樹脂組成物を用いたパターン形成は、こうしたアルカリ現像液に対する溶解性の差を利用して行われる。このように、光酸発生剤から発生した酸が溶解コントラストをもたらすため、このネガ型感光性樹脂組成物はいわゆる化学増幅型となる。

【0083】

光酸発生剤としては、後述する化学線の照射により酸を発生する化学物質であり、本発明における重合体等との混合物が後述する溶剤に十分に溶解し、かつその溶液を用いて、スピンドルコータを用いた回転塗布等の方法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば特に制限されない。光酸発生剤は、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0084】

使用可能な光酸発生剤の例としては、例えばトリアリールスルホニウム塩誘導体、ジアリールヨードニウム塩誘導体、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩誘導体、ニトロベンジルスルホナート誘導体、N-ヒドロキシナフタルイミドのスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシイミドのスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、前記条件を満たすものであれば、これらだけに限定されるものではない。

【0085】

光酸発生剤の含有率は、感光性樹脂組成物の十分な感度を実現し、良好なパターン形成を可能とするという観点から、スチレン系重合体及び光酸発生剤の総和に対して、0.2質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。一方、均一な塗布膜の形成を実現し、現像後の残渣（スカム）を抑制する観点から、30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。光酸発生剤の含有率が0.2質量%未満であると、得られるパターンの解像度が悪くなる場合があり、また30質量%を超えると、均一な塗布膜が形成できず、現像後の残渣（スカム）が発生する場合がある。

【0086】

また、ネガ型感光性樹脂組成物は、多官能エポキシ化合物、フェノール誘導体、多核フェノール誘導体及び多価アルコールのうちの1種又は2種以上を、架橋反応を促進する添加剤として含んでいてもよい。

【0087】

多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、トリスエポキシプロピルイソシアヌレート、2-エポキシエチルビシクロ[2,2,1]ヘプチルグリシジルエーテル、エチレングリコールビス(2-エポキシエチルビシクロ[2,2,1]ヘプチル)エーテル、ビス(2-エポキシエチルビシクロ[2,2,1]ヘプチル)エーテル等が挙げられる。

【0088】

フェノール誘導体及び多核フェノール誘導体としては、例えば、カテコール、ヒドロキノン、ピロガロール、1,2,4-ベンゼントリオール、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、ビスフェノールA、4,4',4'',4'''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α , α ',1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン等が挙げられる。

【0089】

また、多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセロール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-オール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサ

ンジメタノール、1, 3, 5-シクロヘキサントリメタノール、1, 2-シクロヘキサントリメタノール、1, 3-シクロヘキサントリメタノール、1, 2-シクロヘキサントリメタノール、1, 5-シクロヘキサントリメタノール、トリシクロデカンジメタノール、2, 3-ノルボルナンジオール、2 (3)-ヒドロキシ-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、2, 3-ジヒドロキシ-5 (6)-ヒドロキシメチルノルボルナン、1, 4-アンヒドロエリトリオール等が挙げられる。

【0090】

上記添加剤を加える場合、その含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.5~40重量部、好ましくは1~30重量部である。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0091】

なお、以上に述べた本発明の感光性樹脂組成物を調製する際に、必要に応じて、適当な溶剤を用いる。溶剤としては、感光性樹脂組成物が充分に溶解でき、その溶液を回転塗布法などの方法で均一に塗布でき、後述するプリベーク工程で揮発する有機溶媒等であれば特に制限されない。具体的には、 γ -ブチロラクトン、プロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンギリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、2-ヘプタノン、酢酸2-メトキシプロピル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、エチレンギリコールモノメチルエーテル、エチレンギリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレンギリコールモノエチルエーテル、エチレンギリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレンギリコールモノメチルエーテル、ジエチレンギリコールジメチルエーテル等を使用することができる。これらは、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。

【0092】

さらに、必要に応じて溶解促進剤、溶解阻止剤、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加して、感光性樹脂組成物を調製することもできる。

【0093】

以上のように、本発明の感光性樹脂組成物はいずれも、パターンの解像度に優れ、アルカリ現像液で現像処理が可能であり、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れている。したがって、このような感光性樹脂組成物は、層間絶縁膜や表面保護膜として好適である。

【0094】

〈パターン形成方法〉

本発明のパターン形成方法は、塗布工程と、露光工程と、現像工程と、ポストベーク工程とを少なくとも含む。詳しくは、本発明のパターン形成方法は、上述した本発明の感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する塗布工程と、この感光性樹脂組成物を被加工基板上に定着させるプリベーク工程と、この感光性樹脂組成物を選択的に露光する露光工程と、この感光性樹脂組成物の露光部又は未露光部を溶解除去してパターンを形成する現像工程と、パターンが形成された感光性樹脂組成物を硬化させるポストベーク工程と、を少なくとも含む。

【0095】

塗布工程は、上述の感光性樹脂組成物を、被加工基板上、例えばシリコンウェハやセラミック基板等に塗布してその薄膜を形成する工程である。塗布方法は、スピンドルコータを用いた回転塗布、スプレーコータを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等を用いることができる。

【0096】

プリベーク工程は、被加工基板上に塗布された感光性樹脂組成物を乾燥して、この感光性樹脂組成物中の溶剤を除去し、被加工基板上に塗布した感光性樹脂組成物を定着させるための工程である。プリベーク工程は、通常、60~150°Cで行われる。

【0097】

露光工程は、フォトマスクを介して化学線でこの感光性樹脂組成物を選択的に露光し、露光部と未露光部を生じさせて、フォトマスク上のパターンを感光性樹脂組成物に転写する工程である。このパターン露光に用いる化学線としては、紫外線、可視光線、エキシマーレーザ、電子線、X線等が使用できるが、180～500 nmの波長の化学線が好ましい。

【0098】

現像工程は、感光性樹脂組成物の露光部又は未露光部をアルカリ現像液で溶解除去し、パターンを形成する工程である。上述の露光工程により、感光性樹脂組成物の露光部と未露光部のアルカリ現像液に対する溶解コントラストが生じる。この溶解コントラストを利用することにより、感光性樹脂組成物の露光部又は未露光部が溶解して除去されたパターンが得られる。アルカリ現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TM A H)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩等のアルカリ水溶液、又はこれらにメタノールやエタノール等の水溶性アルコール類や界面活性剤等を適量添加した水溶液等を用いることができる。現像方法としては、パドル、浸漬、スプレー等の方法が可能である。現像工程後、形成したパターンを水でリーンスする。

【0099】

ポストベーク工程は、得られたパターンに、空气中又は不活性ガス雰囲気下、例えば窒素雰囲気下で、加熱処理を行い、パターンと被加工基板との密着性を高める工程である。このポストベーク工程では、感光性樹脂組成物で形成されたパターンを加熱することにより、感光性樹脂組成物を構成するスチレン系重合体の構造が変化し（変性し）、ベンゾオキサゾール環が形成され、そのパターンが硬化する。このようにして、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れたパターンを得ることが可能となる。ポストベーク工程では、通常、100～380°Cで行われる。また、ポストベーク工程は、一段階で行ってもよいし多段階で行ってもよい。

【0100】

また、特に本発明の化学增幅型のポジ型及びネガ型の感光性樹脂組成物を用いる場合、露光工程と現像工程の間に露光後ベーク工程を入れてもよい。光酸発生剤から発生した酸は、露光後ベーク工程を行うことにより、レジスト樹脂等と酸触媒反応を起こす。これにより、ポジ型においては酸分解性基の分解、ネガ型においては架橋反応が促進される。このため溶解コントラストがより大きくなり、より少ない露光量で良好なパターンを形成できる。露光後ベーク工程は、通常、70～160°Cで行われる。

【実施例】

【0101】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

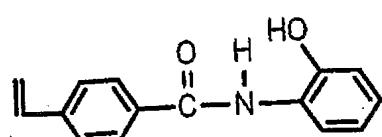
【0102】

(実施例1)

下記構造のスチレン系誘導体、即ち、一般式Iにおいて、R¹～R⁹が水素原子、Xが-CO-NH-、Aが水素原子であるスチレン系誘導体を合成した。

【0103】

【化13】



【0104】

4-ビニル安息香酸50 gとペンタフルオロフェノール62.1 gを酢酸エチル500 mlとテトラヒドロフラン150 mlの混合溶媒に溶解し氷冷した。そこにジシクロヘキシルカルボジイミド69.65 gを加え、氷冷下1時間、室温で1時間攪拌した。析出

たジシクロヘキシル尿素をろ別し、ろ液を減圧下濃縮した。残渣にヘキサン150mlを加え、析出したジシクロヘキシル尿素をろ別し、ろ液を減圧下濃縮することで4-ビニル安息香酸ペニタフルオロフェニルエステルを9.9g得た。

【0105】

次に、4-ビニル安息香酸ペニタフルオロフェニルエステル1.0gとo-アミノフェノール4.17gをN,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解し、80℃で9時間攪拌した。放冷後、水に注ぎ有機層を酢酸エチルで抽出した。有機層を0.4N塩酸、食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去し、残渣にヘキサン150mlを加え洗浄した。さらに酢酸エチル/ヘキサン(2/1)で再結することで目的物を2.44g得た(収率32%)。

【0106】

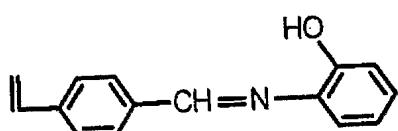
得られた化合物の¹H-NMR(THF-d8)の測定結果は次の通りであった：δが5.34(1H, d)、5.92(1H, d)、6.77-7.00(4H, m)、7.56(2H, d)、7.83(1H, d)、7.94(2H, d)、9.11(1H, s)、9.25(1H, s)。

【0107】

(実施例2)
下記構造のスチレン系誘導体、即ち、一般式Iにおいて、R¹～R⁹が水素原子、Xが-CH=N-、Aが水素原子であるスチレン系誘導体を合成した。

【0108】

【化14】



【0109】

4-ビニルベンズアルデヒド5gとo-アミノフェノール4.54gをトルエン100mlに溶解し、80～85℃で4時間攪拌した。放冷後減圧下1/2程度まで濃縮し、析出しているo-アミノフェノールをろ別した。残渣をヘキサン/トルエン(4/1)で再結することで目的の化合物を5.42g得た(収率64%)

【0110】

得られた化合物の¹H-NMR(CDC13)の測定結果は次の通りであった：δが5.38(1H, d)、5.87(1H, d)、6.77(1H, dd)、6.91(1H, t)、7.02(1H, d)、7.18-7.32(3H, m)、7.52(2H, d)、7.88(1H, d)、8.68(1H, s)。

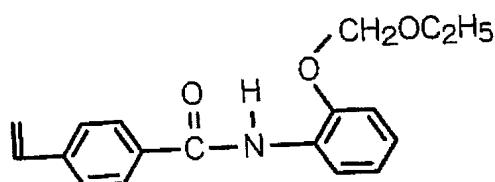
【0111】

(実施例3)

下記構造のスチレン系誘導体、即ち、一般式Iにおいて、R¹～R⁹が水素原子、Xが-C(=O)NH-、Aがエトキシメチル基であるスチレン系誘導体を合成した。

【0112】

【化15】



【0113】

実施例1で得られたスチレン系誘導体1.0gとN-エチルジイソプロピルアミン8.1

g を N-メチル-2-ピロリドン 90 ml に溶解し、そこにクロロメチルエチルエーテル 4. 346 g を加え、室温で 20 時間反応させた。この反応溶液にジエチルエーテル 200 ml を加え、0.2 N 塩酸、3% 炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水の順に洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去し、残渣をヘキサンで再結することで目的のスチレン系誘導体を 8.76 g 得た（収率 70%）。

【0114】

得られた化合物の¹H-NMR (THF-d8) の測定結果は次の通りであった： δ が 1.19 (3H, t)、3.74 (2H, q)、5.33 (2H, s)、5.34 (1H, d)、5.9 (1H, d)、6.8 (1H, dd)、6.96-7.02 (2H, m)、7.19-7.21 (1H, m)、7.55 (2H, d)、7.9 (2H, d)、8.45-8.48 (1H, m)、8.79 (1H, s)。

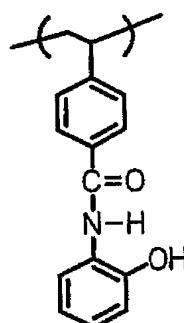
【0115】

(実施例 4)

下記構造のスチレン系重合体、即ち、一般式IIにおいて、R¹～R⁹ が水素原子、X が CONH-、A が水素原子であるスチレン系重合体を合成した。

【0116】

【化16】



【0117】

実施例 1 で得られたスチレン系誘導体 2 g をテトラヒドロフラン 10 ml 中に溶解し、そこに 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.041 g を加え、アルゴン雰囲気下、10 時間加熱還流させた。放冷後、ジエチルエーテル 200 ml に再沈し、析出したポリマーをろ別し、もう一度再沈精製することで目的のポリマーを 1.5 g 得た（収率 75%）。

【0118】

また GPC 分析により重量平均分子量 (M_w) は 14500 (ポリスチレン換算)、分散度 (M_w/M_n) は 1.78 であった。

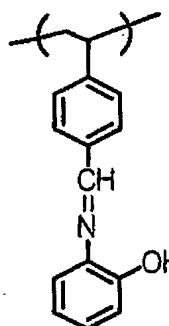
【0119】

(実施例 5)

下記構造のスチレン系重合体、即ち、一般式IIにおいて、R¹～R⁹ が水素原子、X が -CH=N-、A が水素原子であるスチレン系重合体を合成した。

【0120】

【化17】



【0121】

4-ビニルベンズアルデヒド 17.38 g とエチレングリコール 10.89 g をトルエン 170 ml に溶解し、そこに p-トルエンスルホン酸 1 水和物を 0.25 g、p-ヒドロキノン 0.22 g を加え加熱還流させた。反応の際生成する水は Dean-Stark トランプを用いて除去した。8 時間後放冷し、減圧下濃縮し、残渣を減圧蒸留 (92~93 °C / 0.45 mmHg) することで、4-(2,5-ジオキソシクロペンチル) スチレンを 13.44 g 得た (収率 58%)。

【0122】

次に 4-(2,5-ジオキソシクロペンチル) スチレン 13.4 g をトルエン 53 ml に溶解し、そこに 2,2-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.375 g を加え、アルゴン雰囲気下 80 °C で 12 時間攪拌した。放冷後メタノール 600 ml に注ぎ、析出したポリマーをろ別し、さらに再沈精製することでポリ[4-(2,5-ジオキソシクロペンチル) スチレン] を 10.75 g 得た (収率 80%)。

【0123】

次に、ポリ[4-(2,5-ジオキソシクロペンチル) スチレン] 4 g をテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、そこに 2 N 塩酸 12 ml を加え、室温で 3 時間攪拌した。減圧下、1/2 程度まで濃縮し、塩化メチレン 200 ml を加え、5% 炭酸ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下 1/2 程度に濃縮した。残渣に、o-アミノフェノール 9.91 g、p-トルエンスルホン酸 1 水和物を 0.088 g 加え、室温で 12 時間攪拌した。減圧下濃縮し、メタノール 400 ml に再沈し、析出したポリマーをろ別した。さらに再沈精製することで目的の重合体を 1.3 g 得た (収率 26%)。

【0124】

また得られた重合体の重量平均分子量 (M_w) は 16400 (ポリスチレン換算)、分散度 (M_w/M_n) は 1.83 であった。

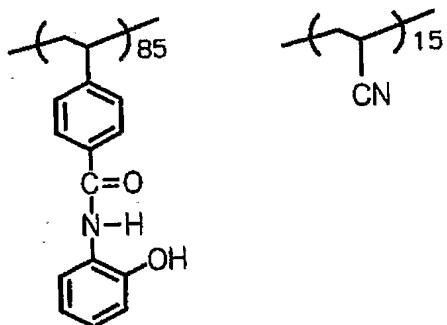
【0125】

(実施例 6)

下記構造の重合体、即ち、一般式IIにおいて、R¹ ~ R⁹ が水素原子、X が -CONH -、A が水素原子である構造単位が 85 モル% とアクリロニトリル構造単位が 15 モル% である下記に示す重合体を合成した。

【0126】

【化18】



【0127】

実施例1で得られたスチレン系誘導体3gとアクリロニトリル0.118gをテトラヒドロフラン15mlに溶解し、この溶液に2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)0.073gを加え、アルゴン雰囲気下10時間加熱還流させた。この反応混合物を放冷後、メタノール200mlに再沈し、析出したポリマーをろ別した。さらに再沈精製することで目的の重合体を2.43g得た(収率78%)。

【0128】

得られた重合体のM_wは15200、M_w/M_nは1.80であった。

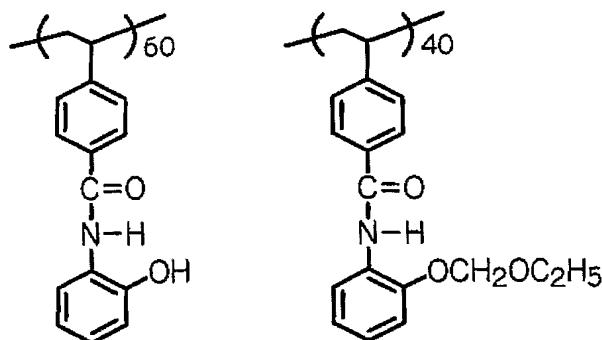
【0129】

(実施例7)

下記構造の重合体、即ち、一般式IIにおいて、R¹～R⁹が水素原子、Xが-CO-NH-、Aが水素原子である構造単位が85モル%とスチレン構造単位が15モル%である重合体を合成した。

【0130】

【化19】



【0131】

アクリロニトリル0.118gに代えて、スチレン0.23gを用いた以外は、実施例6と同様の方法にて合成し、スチレン系重合体を2.65g得た(収率82%)。

【0132】

得られた重合体のM_wは18400、M_w/M_nは1.77であった。

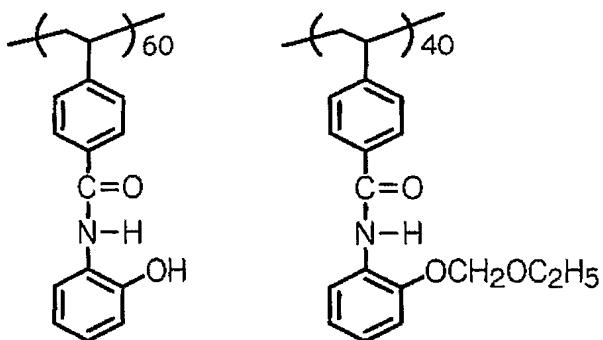
【0133】

(実施例8)

下記構造の重合体、即ち、一般式IIにおいて、R¹～R⁹が水素原子、Xが-CO-NH-、Aが水素原子である構造単位が60モル%と一般式IIにおいて、R¹～R⁹が水素原子、Xが-CO-NH-、Aがエトキシメチル基である構造単位が40モル%である重合体を合成した。

【0134】

【化20】



【0135】

実施例1で得られたスチレン系誘導体5 gと実施例3で得られたスチレン系誘導体4. 14 gをテトラヒドロフラン28 ml中に溶解し、そこに2, 2' - アズビス(イソブチロニトリル)0. 172 gを加え、アルゴン雰囲気下、3時間加熱還流させた。この反応混合物を放冷後、ジエチルエーテル300 mlに再沈し、析出したポリマーをろ別し、もう一度再沈精製することで目的のポリマーを7. 29 g得た(収率78%)。GPC分析により重量平均分子量(Mw)は46000(ポリスチレン換算)、分散度(Mw/Mn)は1. 98であった。

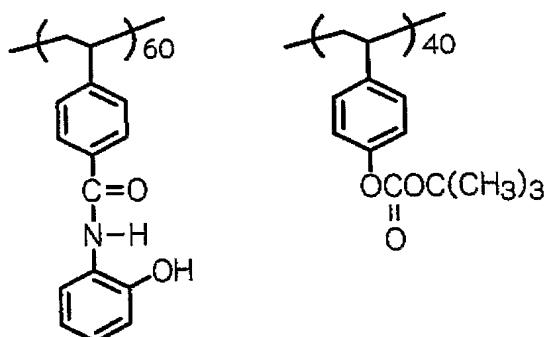
【0136】

(実施例9)

下記構造の重合体、即ち、一般式IIにおいて、R¹ ~ R⁹が水素原子、Xが-C(=O)NH-、Aが水素原子である構造単位が60モル%と一般式IIIにおいて、R¹ ~ R⁹がt-ブトキシカルボニル基である構造単位が40モル%である重合体を合成した。

【0137】

【化21】



【0138】

実施例8において、実施例3で得られたスチレン系誘導体4. 14 gに代えて、4-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン3. 07 gを用いた以外は、実施例8と同様の方法にて合成し、スチレン系重合体を6. 46 g得た(収率80%)。得られた重合体のMwは45000、Mw/Mnは2. 05であった。

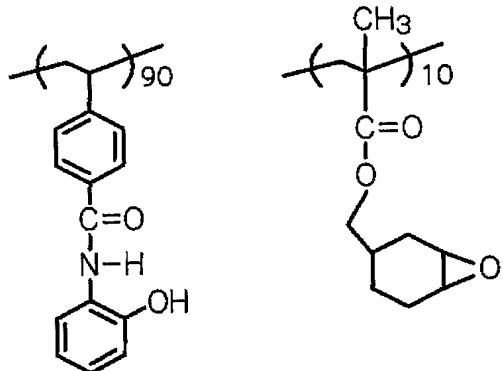
【0139】

(実施例10)

下記構造の重合体、即ち、一般式IIにおいて、R¹ ~ R⁹が水素原子、Xが-C(=O)NH-、Aが水素原子である構造単位が90モル%と一般式Vにおいて、R¹ ~ R⁴がメチル基、R⁵ ~ R⁸が3, 4-エポキシ-1-シクロヘキシルメチル基である構造単位が10モル%である重合体を合成した。

【0140】

【化22】



【0141】

実施例1で得られたスチレン系誘導体20gと3,4-エポキシ-1-シクロヘキシルメチルメタクリレート1.823gをテトラヒドロフラン65ml中に溶解し、そこに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.61gを加え、アルゴン雰囲気下、2.5時間加熱還流させた。この反応混合物を放冷後、ジエチルエーテル600mlに再沈し、析出したポリマーをろ別し、もう一度再沈精製することで目的のポリマーを14.7g得た(収率67%)。またGPC分析により重量平均分子量(Mw)は73000(ポリスチレン換算)、分散度(Mw/Mn)は2.53であった。

【0142】

(実施例11)

下記の組成からなる感光性樹脂組成物を調製した。

【0143】

(a) 実施例4で得られた重合体：2g (b) 感光剤(1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体、東洋合成工業(株)社製、商品名：4NT-300)：0.5g
(c) N-メチル-2-ピロリドン：4.6g

【0144】

以上の(a)～(c)を混合し、この混合物を0.2μmのテフロン(登録商標)フィルターを用いてろ過し、感光性樹脂組成物を調製した。

【0145】

4インチシリコン基板上に、上記感光性樹脂組成物をスピンドルコート塗布し、110℃2分間ホットプレート上でペークし、膜厚8μmの薄膜を形成した。次に、フォトマスクを介して、この感光性樹脂組成物薄膜を露光量250mJ/cm²にて紫外線(波長λ=350～450nm)でパターン露光した。露光後、室温の2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で2分間浸漬法による現像を行い、続けて30秒間純水でリノス処理を行った。その結果、露光部の感光性樹脂組成物が現像液に溶解除去された、いわゆるポジ型のパターンが得られた。得られたパターンをSEM観察した結果、8μmのスルーホールパターンまでの解像度があることがわかった。

【0146】

次に、得られたパターンを窒素雰囲気下、150℃で30分、260℃で1時間オーブンでペークすることで、ベンゾオキサゾール環を形成させ、硬化後の膜厚が6.5μmの耐熱性等に優れた最終パターンを得た。形成されたパターンをSEM観察した結果、パターンにクラックや剥離は観測されなかった。

【0147】

本実施例の感光性樹脂組成物において、実施例6で得られた重合体の代わりに実施例7で得られた重合体を用いて同様に調製した感光性樹脂組成物について、同様の評価を行った。表1にこれらの感度及びスルーホールパターンの解像度の結果を示す。

【0148】

【表1】

	解像度 (μm)	感度 (mJ/cm^2)
実施例6の重合体を含有する 感光性樹脂組成物	9	270
実施例7の重合体を含有する 感光性樹脂組成物	9	280

【0149】

(実施例12)

下記の組成からなる感光性樹脂組成物を調製した。

【0150】

(a) 実施例8で得られた重合体：2 g (b) 光酸発生剤 (N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、みどり化学(株)社製、商品名：NAI-105)：0.1 g (c) γ -ブチロラクトン：4.25 g

【0151】

以上の(a)～(c)を混合し、この混合物を0.2 μm のテフロン(登録商標)フィルターを用いてろ過し、感光性樹脂組成物を調製した。

【0152】

5インチシリコン基板上に、上記感光性樹脂組成物をスピンドルコート塗布し、90°Cで20分間オーブンでペークし、膜厚9 μm の薄膜を形成した。次に、フォトマスクを介して、この感光性樹脂組成物薄膜を露光量200 mJ/cm^2 にて紫外線(波長 $\lambda=350\text{~}450\text{ nm}$)でパターン露光した。露光後、100°Cで10分間オーブンでペークし、その後、室温の2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で3分間浸漬法による現像を行い、続けて30秒間純水でリーン処理を行った。その結果、露光部の感光性樹脂組成物が現像液に溶解除去された、いわゆるポジ型のパターンが得られた。得られたパターンをSEM観察した結果、8 μm のスルーホールパターンまでの解像度があることがわかった。次に、パターンが形成されたウェハー全面に露光量300 mJ/cm^2 にて紫外線(波長 $\lambda=350\text{~}450\text{ nm}$)で露光し、さらに窒素雰囲気下、110°Cで30分、260°Cで1時間オーブンでペークすることで、ベンゾオキサゾール環を形成させ、硬化後の膜厚が7.2 μm の耐熱性等に優れた最終パターンを得た。形成されたパターンをSEM観察した結果、パターンにクラックや剥離は観測されなかった。

【0153】

本実施例の感光性樹脂組成物において、実施例8で得られた重合体の代わりに実施例9で得られた重合体を用いて同様に調製した感光性樹脂組成物について、同様の評価を行った。その結果、露光量250 mJ/cm^2 で8 μm のスルーホールパターンの解像度が得られた。

【0154】

(実施例13～15)

表2に示す組成からなる実施例13～15の感光性樹脂組成物を調製した。

【0155】

【表2】

	重合体	光酸発生剤	添加剤(注)	溶剤
実施例13	実施例10の重合体： 2 g	NAI-105： 0.1 g	なし	γ -ブチロラクトン： 4.67 g
実施例14	実施例10の重合体： 2 g	NAI-105： 0.1 g	エポキシ化合物： 0.2 g	γ -ブチロラクトン： 5.13 g
実施例15	実施例10の重合体： 2 g	NAI-105： 0.1 g	多核フェノール： 0.2 g	γ -ブチロラクトン： 5.13 g

注) エポキシ化合物：3,4-エボキシシクロヘキシルメチル3,4-エボキシシクロヘキサンカルボキシレート
多核フェノール：4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン

【0156】

上記の重合体、光酸発生剤、添加剤、溶剤の混合物を0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターを用いてろ過し、実施例13～15の感光性樹脂組成物を調製した。

【0157】

5インチシリコン基板上に、上記各感光性樹脂組成物をスピンドルコート塗布し、80℃で20分間オーブンでベークし、膜厚5 μm の薄膜を形成した。次に、フォトマスクを介して、この感光性樹脂組成物薄膜を紫外線（波長 $\lambda = 350 \sim 450 \text{ nm}$ ）で露光した。露光後、100℃で10分間オーブンでベークし、その後、室温の2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で6分間浸漬法による現像を行い、続けて30秒間純水でリーンス処理を行った。その結果、未露光部の感光性樹脂組成物が現像液に溶解除去された、いわゆるネガ型のパターンが得られた。次に、得られたパターンを窒素雰囲気下、120℃で30分、260℃で1時間オーブンでベークすることで、ベンゾオキサゾール環を形成させ、硬化後の膜厚が4.5 μm の耐熱性等に優れた最終パターンを得た。形成されたパターンをSEM観察した結果、パターンにクラックや剥離は観測されなかった。

【0158】

表3に各感光性樹脂組成物の感度、及び得られたスルーホールパターンの解像度の結果を示す。

【0159】

【表3】

	解像度 (μm)	感度 (mJ/cm^2)
実施例13	9	350
実施例14	9	300
実施例15	9	280

【0160】

なお、上記の各実施例においては一般式I及び一般式IIにおける $R^1 \sim R^9$ がいずれも水素原子である。ここで例えば、 R^1 をメチル基とする場合には実施例1の4-ビニル安息香酸を4-カルボキシ- α -メチルスチレンとすれば製造可能であり、 $R^2 \sim R^9$ をハロゲン原子とする場合には実施例1の4-ビニル安息香酸、o-アミノフェノールの代わりにそれぞれハロゲン置換体を用いても全く同様に製造可能である。

【0161】

また、化学增幅型のネガ型感光性樹脂組成物の添加剤として多価アルコールを含む場合の例としては、実施例15の多核フェノールを多価アルコールとしても同様に製造可能である。

【産業上の利用可能性】

【0162】

以上の説明から明らかなように、感光性樹脂組成物において、本発明のスチレン系誘導体を重合して得られる本発明の重合体を用いることで、アルカリ水溶液で現像可能で、かつ解像性に優れたポジ型及びネガ型の感光性樹脂組成物が得られ、半導体素子の層間絶縁膜や表面保護膜等に利用可能である。

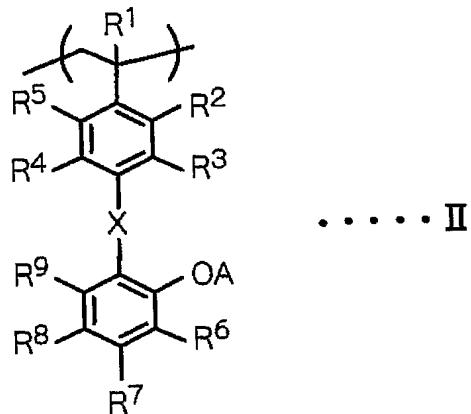
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明は層間絶縁膜や表面保護膜等に用いられる感光性樹脂組成物において、解像性に優れた、アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物が切望されている。

【解決手段】 下記一般式IIで表される繰返し構造単位を少なくとも有する重合体を用いて感光性樹脂組成物を調製する。

【化1】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²～R⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは-CH=N-、-CONH-、-(CH₂)_n-CH=N-、又は-(CH₂)_n-CONH-であり、Aは水素原子又は酸により分解する基を表し、nは1～3の正の整数を表す。)

【選択図】 なし

特願 2004-353485

出願人履歴情報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名

日本電気株式会社